

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 20 AUG 2003

WIPO PCT

BEST AVAILABLE COPY

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 32 083.7

Anmeldetag: 15. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen

IPC: C 08 F 4/642

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Waasmaier

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren von mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung, einer Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Organometallverbindungen und mindestens einer kationenbildenden Verbindung, die Verwendung des Katalysators zur Olefinpolymerisation, Katalysatoren erhältlich nach diesen Verfahren und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei denen diese Katalysatoren eingesetzt werden.

- 15 Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe sind als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation von großem Interesse, weil sich mit ihnen Polyolefine synthetisieren lassen, die mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht zugänglich sind. Beispielsweise führen solche Single-Site-Katalysatoren zu Polymeren mit einer engen Molmassenverteilung und einem einheitlichen Comonomereinbau.

- 20 Damit Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation wirksam sind, ist es notwendig, diese mit weiteren, als Cokatalysatoren dienenden Verbindungen umzusetzen. Eine häufig eingesetzte Klasse von Cokatalysatoren sind Alumoxane wie Methylalumoxan (MAO). Weiterhin können als Cokatalysatoren auch Verbindungen eingesetzt werden, die Organoübergangsmetallverbindungen in kationische Komplexe überführen.

- 25 Bei der Herstellung von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation auf Basis von Organoübergangsmetallverbindungen werden häufig die Organoübergangsmetallverbindungen zunächst mit einer Organometallverbindung wie einem Aluminiumalkyl umgesetzt, bevor sie mit den weiteren Komponenten des Katalysators wie Cokatalysatoren oder Trägern in Kontakt gebracht werden. Hierbei hat es sich insbesondere bei schwer löslichen Organoübergangsmetallverbindungen gezeigt, daß eine Reihe von Problemen wie Belagsbildung im Reaktor oder eine nicht ausreichende Aktivität des Katalysators auftreten können.

- 35 Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation zu finden, das wenig aufwendig ist und zu Katalysatoren mit einer erhöhten Polymerisationsaktivität führt bzw. bei gleichbleibender Polymerisationsaktivität eine geringere Menge an teuren Einsatzstoffen wie borhaltigen Verbindungen oder Übergangsmetallverbindungen benötigt. Gleichzeitig sollte auch die Polymerisation ohne Bildung von Reaktorbelägen möglich sein.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren von

A) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung,

B) einer Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Organometallverbindungen und

C) mindestens einer kationenbildenden Verbindung,

10 wobei man die Organoübergangsmetallverbindung A) zunächst mit der Mischung der Organometallverbindungen B) in Kontakt bringt, gefunden.

Weiterhin wurden die Verwendung des Katalysators zur Olefinpolymerisation, Katalysatoren erhältlich nach diesen Verfahren und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei denen diese Katalysatoren eingesetzt werden, gefunden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte C_2 - C_{12} -1-Alkene, insbesondere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C_2 - C_{10} -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Es können auch Gemische aus verschiedenen α -Olefinen polymerisiert werden.

Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden.

Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt C_3 - C_8 - α -Olefine, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-

Octen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethylen und/oder 1-Buten.

Als Organoübergangsmetallverbindung A) kommen prinzipiell alle organische Gruppen enthal-

5 den Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden in Betracht, die bevorzugt nach Reaktion mit den Komponenten B) und C) für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um Ver-

bindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähniger Ligand über Sigma- oder Pi-

Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die

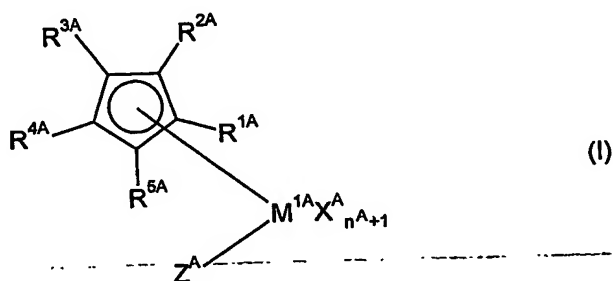
10 Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Verbindungen A) beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

15 Geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind insbesondere solche mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, wobei die mit zwei Cyclopentadienyltyp-Liganden gemein-

hin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Von den Organoübergangsmetallverbindungen A) mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden eignen sich besonders solche der allge-

meinen Formel (I)

20



25

30 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

 M^{1A}

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

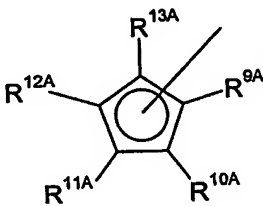
35

 X^{1A}

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, $-OR^{6A}$ oder $-NR^{6A}R^{7A}$ bedeuten oder zwei Reste X^A miteinander verbunden sind und beispielsweise für einen substituierten oder unsub-

40

stituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, oder eine Alkoxyoxygruppierung stehen, wobei

- 5 R^{6A} und R^{7A} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 21 C-Atomen im Arylrest ist,
- 10 n^A 1, 2 oder 3 ist, wobei n^A entsprechend der Wertigkeit von M den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I) ungeladen vorliegt,
- 15 R^{1A} bis R^{5A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, $-NR^{8A}_2$, $-N(SiR^{8A}_3)_2$, $-OR^{8A}$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei
- 20 R^{8A} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann und
- 25 Z^A für X^A oder  steht,
- 30 wobei die Reste
- 35 R^{9A} bis R^{13A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, $-NR^{14A}_2$, $-N(SiR^{14A}_3)_2$, $-OR^{14A}$, $-OSiR^{14A}_3$, $-SiR^{14A}_3$, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens

ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

R^{14A}

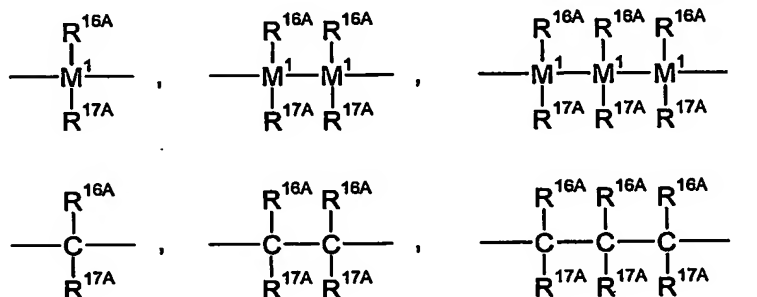
5

gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann,

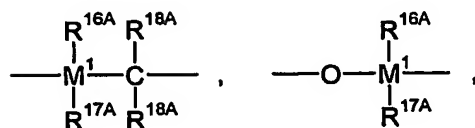
oder wobei die Reste R^{4A} und Z^A gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15A}-A^A-$ bilden, in der

10

R^{15A}



15



20

$-BR^{16A}-$, $-(BNR^{16A}R^{17A})-$, $-AlR^{16A}-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$,

$-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^{16A}-$, $-CO-$, $-PR^{16A}-$ oder $-(POR^{16A})-$ ist,

25

wobei

R^{16A} , R^{17A} und R^{18A} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_7 - C_{15} -Alkylaryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

35

M^{2A}

Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium ist,

40

A^A $-O-$, $-S-$, $-NR^{19A}-$, $-PR^{19A}-$, $-O-R^{19A}$, $-NR^{19A}_2$, $-PR^{19A}_2$

oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem bedeutet, mit

R^{19A} unabhängig voneinander C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, C_7-C_{18} -Alkylaryl oder $-Si(R^{20A})_3$,

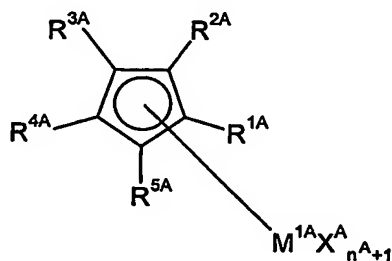
R^{20A} Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1-C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3-C_{10} -Cycloalkyl,

v^A 1 oder, falls A^A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem ist, 1 oder 0

oder wobei die Reste R^{4A} und R^{12A} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15A}-$ bilden.

Bevorzugt sind die Reste X^A in der allgemeinen Formel (I) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_7 -Alkyl oder Arylalkyl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.

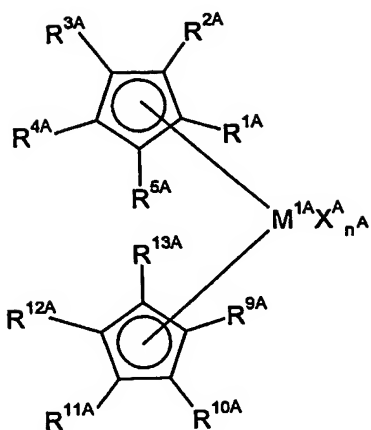
Von den Organoübergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (I) sind



(Ia),

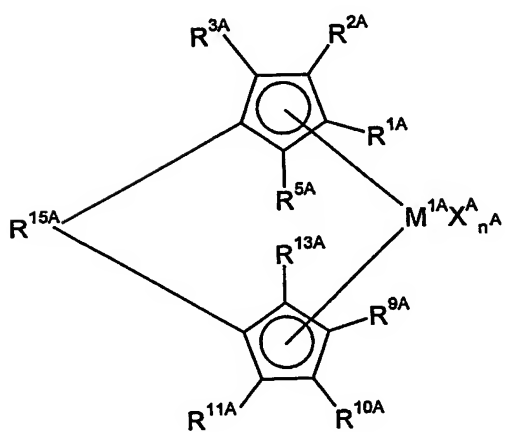
7

5



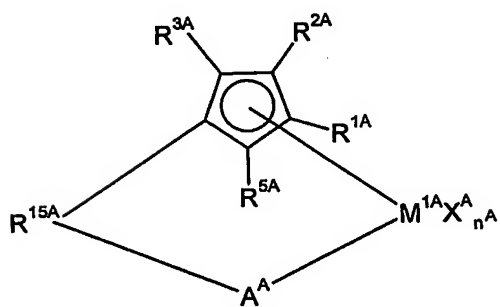
(lb),

10



(lc) und

20



(ld)

25

30

bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (la) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

35

 M^{1A}

Titan oder Chrom,

 X^A Chlor, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Alkoxy oder Aryloxy

40

n^A die Zahl 1 oder 2 und

R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten oder zwei benachbarte Reste R^{1A} bis R^{5A} mit den sie verbindenden Atomen einen substituierten oder unsubstituierten ungesättigten sechsgliedrigen Ring bilden.

Von den Metallocenen der Formel (Ib) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M^{1A} für Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom steht,

X^A Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

n^A 1 oder 2, bevorzugt 2 ist oder, falls M^{1A} für Chrom steht, 0 bedeutet,

R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, $-NR^{8A}_2$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$ oder $-Si(R^{8A})_3$ und

R^{8A} bis R^{13A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, $-NR^{8A}_2$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$ oder $-Si(R^{8A})_3$

oder jeweils zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} und/oder R^{8A} bis R^{13A} zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein Indenyl- oder substituiertes Indenyl-System bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (Ib) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen der Formel (Ib) sind

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1-n-butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(Indenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Metallocenen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

R^{1A} und R^{9A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkylgruppen stehen,

5

R^{5A} und R^{13A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

R^{3A} und R^{11A} C_1 - C_4 -Alkyl und

10

R^{2A} und R^{10A} Wasserstoff bedeuten

oder

15 zwei benachbarte Reste R^{2A} und R^{3A} sowie R^{10A} und R^{11A} gemeinsam für 4 bis 44 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen,

R^{15A} für $-M^{2A}R^{16A}R^{17A}-$ oder $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$ steht oder $-BR^{16A}-$ oder $-BNR^{16A}R^{17A}-$ bedeutet,

20

M^{1A} für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X^A gleich oder verschieden für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl, Phenyl oder C_7 - C_{15} -Alkylaryloxy stehen.

25

Insbesondere geeignete Verbindungen der Formel (Ic) sind solche der Formel (Ic')

30

35

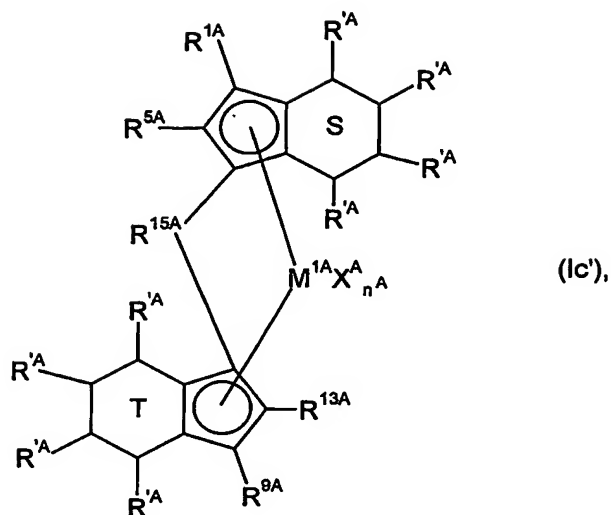
40

10

5

10

15 in der



20

die Reste R^A gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Cyclohexyl, C_6 - C_{20} -Aryl, bevorzugt Phenyl, Naphthyl oder Mesityl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, bevorzugt 4-tert.-Butylphenyl oder 3,5-Di-tert.-butylphenyl, oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl bedeuten,

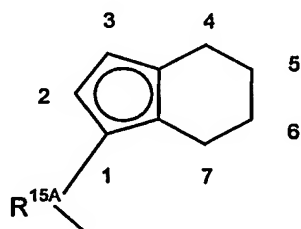
R^{5A} und R^{13A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder tert.-Butyl, stehen,

25

und die Ringe S und T gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind.

30

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel (Ic') sind bevorzugt in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- oder 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung substituiert, wobei für den Substitutionsort die folgende Nomenklatur gilt:



35

40

Als Komplexverbindungen (Ic') werden bevorzugt verbrückte Bis-Indenyl-Komplexe in der Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um solche Komplexe handelt, bei denen die beiden Indenyl-Liganden ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

5

Beispiele für besonders geeignete Metallocene (Ic) und (Ic') sind u.a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

10

Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

15

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,

20

Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid

25

Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

35

Dimethylsilandiylbis(2-i-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2,7-dimethyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

40

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[p-trifluormethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[3',5'-dimethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 10 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert. butylphenyl]-
 indenyl)zirkoniumdichlorid,
 15 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)-(2-ethyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[3',5'-bis-tert. butylphenyl]-
 indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[1'-naphthyl]indenyl)-
 20 zirkoniumdichlorid und
 Ethylen(2-isopropyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert. butylphenyl]indenyl)-
 zirkoniumdichlorid

- sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochloromono(alkylaryloxy)- und Di-(alkylaryloxy)-
 25 zirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

- 30 M^{1A} für Titan oder Zirkonium, insbesondere Titan, und
- X^A für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,
- 35 R^{15A} für $-\text{Si}R^{16A}R^{17A}-$ oder $-\text{CR}^{16A}R^{17A}-\text{CR}^{16A}R^{17A}-$ und,
- A^A für $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^{18A}-$ steht,

R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, bevorzugt Methyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder $-\text{Si}(\text{R}^{8A})_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, wobei besonders bevorzugt alle R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} Methyl sind.

5

Eine andere Gruppe von Verbindungen der Formel (Id), die besonders geeignet sind, die diejenigen in den

M^{1A} für Titan oder Chrom bevorzugt in der Oxidationsstufe III und

10

X^A für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X^A für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

R^{15A} für $-\text{SiR}^{16A}\text{R}^{17A}-$ oder $-\text{CR}^{16A}\text{R}^{17A}-\text{CR}^{16A}\text{R}^{17A}-$ und,

15

A^A für $-\text{O}-\text{R}^{19A}$, $-\text{NR}^{19A}_2$, $-\text{PR}^{19A}_2$ steht,

R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder $-\text{Si}(\text{R}^{8A})_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

20

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom, bevorzugt ist.

25

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

30 Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind Metallocene mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclen gebildet wird, wobei in den Heterocyclen mindestens ein C-Atom durch ein Heteroatom bevorzugt aus der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems und insbesondere durch Stickstoff oder Schwefel ersetzt ist. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der

35 WO 98/22486 beschrieben. Dies sind insbesondere

Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid,

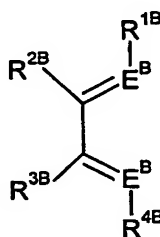
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid und

40

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid.

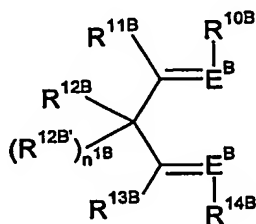
Erfindungsgemäß geeignete Organoübergangsmetallverbindung A) sind auch Übergangsmetallkomplexe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln (IIa) bis (IIe),

5



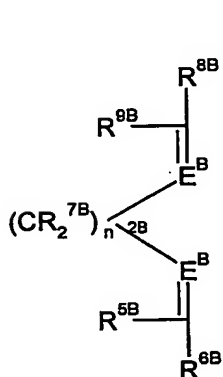
(IIa)

10



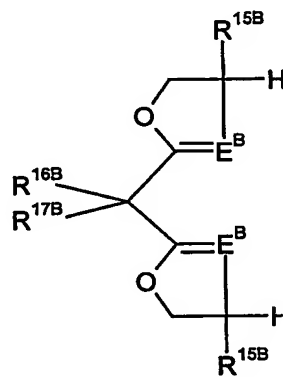
(IIc)

15

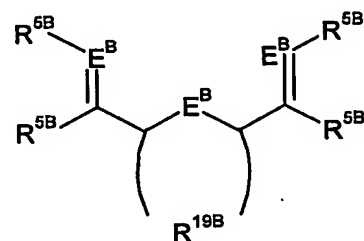


(IIb)

20



(IIId)



(IIe)

wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

25

E^B ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome E^B in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

30

Die Reste R^{1B} bis R^{19B} , die innerhalb eines Ligandensystems der Formel (IIa) bis (IIe) gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

35

R^{1B} und R^{4B}

unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element E^B benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist.

40

R^{2B} und R^{3B}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei R^{2B} und R^{3B} auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können,

5

 R^{6B} und R^{8B}

unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

 R^{5B} und R^{9B}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

10

wobei R^{6B} und R^{5B} bzw. R^{8B} und R^{9B} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,

 R^{7B}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei zwei R^{7A} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,

15

 R^{10B} und R^{14B}

unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

20

 R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ und R^{13B}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei auch zwei oder mehr geminale oder vicinale Reste R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ und R^{13B} zusammen ein Ringsystem bilden können,

25

 R^{15B} und R^{18B}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

 R^{16B} und R^{17B}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

30

 R^{19B}

für einen organischen Rest, der ein 5- bis 7-gliedriges substituiertes oder unsubstituiertes, insbesondere ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches Ringsystem bildet, insbesondere zusammen mit E^B ein Pyridin-System,

35

 n^{1B}

für 0 oder 1, wobei für Verbindungen der Formel (IIc) für n^{1B} gleich 0 negativ geladen ist und

40

n^{2B}

für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, bevorzugt 2 oder 3.

Besonders geeignete Übergangsmetallkomplexe mit Liganden der allgemeinen Formeln (IIa) bis (IIc) sind beispielsweise Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Pd oder Pt mit Liganden der

5 Formel (IIa). Besonders bevorzugt sind Diiminkomplexe des Ni oder Pd, z.B.:

Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadien-palladiumdichlorid,

Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,

Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,

10 Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,

15 Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,

Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,

Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,

Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,

Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,

20 Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,

Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,

Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtenpalladiumdichlorid,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtennickeldichlorid,

25 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtenpalladiumdimethyl,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtennickeldimethyl,

1,1'-Dipyridylpalladiumdichlorid,

1,1'-Dipyridylnickeldichlorid,

1,1'-Dipyridylpalladiumdimethyl oder

30 1,1'-Dipyridylnickeldimethyl.

Besonders geeignete Verbindungen (IIe) sind solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben sind. Als bevorzugte Komplexe mit Liganden (IIe) lassen sich 2,6-Bis(imino)pyridyl-Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Pd oder Pt, insbesondere Fe einsetzen.

Als Organoübergangsmetallverbindung A) können auch Iminophenolat-Komplexe verwendet werden, wobei die Liganden beispielsweise ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Salicylaldehyden und primären Aminen, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Arylami-

nen, hergestellt werden. Auch Übergangsmetallkomplexe mit Pi-Liganden, die im Pi-System ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie beispielsweise der Boratabenzolligand, das Pyrrolylanion oder das Phospholyanion, lassen sich als Organoübergangsmetallverbindungen A) einsetzen.

5

Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind außerdem substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe von Chrom, Molybdän oder Wolfram, wobei mindestens einer der Substituenten am Cyclopentadienylring eine rigide, nicht nur ausschließlich über sp^3 hybridisierte Kohlenstoff- oder Silicium-Atome gebundene Donorfunktion trägt. Die direkteste Verknüpfung zur Donorfunktion enthält dazu mindestens ein sp oder sp^2 hybridisiertes Kohlenstoffatom, bevorzugt ein bis drei sp^2 hybridisierte Kohlenstoffatome. Bevorzugt enthält die direkte Verknüpfung eine ungesättigte Doppelbindung, einen Aromaten oder bildet mit dem Donor ein partiell ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches System aus.

10

15

Der Cyclopentadienylring kann bei diesen Übergangsmetallverbindungen auch ein Heterocyclopentadienyl-Ligand sein, d.h. mindestens ein C-Atom kann auch durch ein Heteroatom aus der Gruppe 15 oder 16 ersetzt sein. In diesem Fall ist bevorzugt ein C_5 -Ring-Kohlenstoffatom durch Phosphor ersetzt. Insbesondere ist der Cyclopentadienylring mit weiteren Alkylgruppen substituiert, welche auch einen fünf oder sechsgliedrigen Ring bilden können, wie z.B. Tetrahydroindenyl, Indenyl, Benzindenyl oder Fluorenyl.

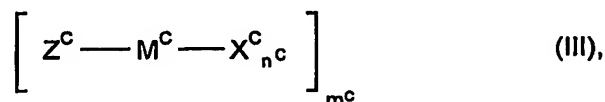
20

25

Als Donor kommen ein Element der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems enthaltende neutrale funktionelle Gruppen, z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phosphinoxid, Sulfonyl, Sulfonamid, oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, partiell ungesättigte heterocyclische oder heteroaromatische Ringsysteme in Betracht.

30

Bevorzugt werden hierbei substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe der allgemeinen Formel (III)



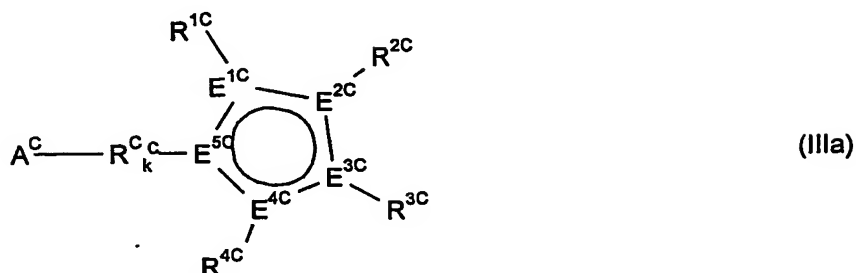
35

eingesetzt, worin

M^C Chrom, Molybdän oder Wolfram bedeutet und

40

Z^C durch die folgende allgemeine Formel (IIIa)

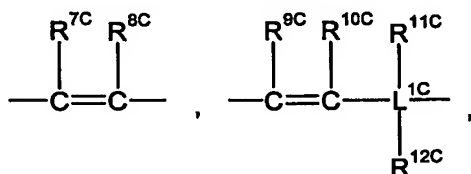


10 beschrieben ist, worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

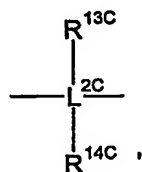
$E^{1C} - E^{5C}$ Kohlenstoff oder, für maximal ein Atom E^{1C} bis E^{5C} , Phosphor oder Stickstoff,

15 A^C $-NR^{5C}R^{6C}$, $-PR^{5C}R^{6C}$, $-OR^{5C}$, $-SR^{5C}$ oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem,

R^C eine der folgenden Gruppen:



25 und zusätzlich, falls A^C ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch



35 wobei

L^{1C} , L^{2C} Silicium oder Kohlenstoff bedeutet,

- k^C 1 oder, wenn A^{1C} ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch 0 ist,
- 5 X^C unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, $-NR^{15C}R^{16C}$, $-OR^{15C}$, $-SR^{15C}$, $-SO_3R^{15C}$, $-OC(O)R^{15C}$, $-CN$, $-SCN$, β -Diketonat, $-CO$, BF_4^- , PF_6^- oder sperrige nichtkoordinierende Anionen bedeuten,
- 10 $R^{1C} - R^{16C}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{17C}_3 , wobei die organischen Reste R^{1B} - R^{16B} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{1C} - R^{16C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 15 R^{17C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, und je zwei geminale Reste R^{17C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- n^C 1, 2 oder 3 und
- 20 m^C 1, 2 oder 3 bedeuten.

Als Übergangsmetall M^C kommt insbesondere Chrom in Betracht.

- 25 Beispiele für Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (III) sind
- 1-(8-Chinolyl)-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-3-isopropyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 30 1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)indenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,
 35 1-(8-Chinolyl)-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)benzindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,
 5 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-benzindenylchrom(III)dichlorid oder
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid.

10

Die Herstellung funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 beschrieben.

15

Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A 197 10 615).

20 Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind außerdem Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel (IV),



25

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

30 R^D $R^{1D}C=NR^{2D}$, $R^{1D}C=O$, $R^{1D}C=O(OR^{2D})$, $R^{1D}C=S$, $(R^{1D})_2P=O$, $(OR^{1D})_2P=O$, SO_2R^{1D} , $R^{1D}R^{2D}C=N$, $NR^{1D}R^{2D}$ oder $BR^{1D}R^{2D}$, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Cycloalkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^{1D} und R^{2D} auch inerte Substituenten tragen können,

35

X^D unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-NR^{3D}R^{4D}$, $-NP(R^{3D})_3$, $-OR^{3D}$, $-OSi(R^{3D})_3$, $-SO_3R^{3D}$, $-OC(O)R^{3D}$, β -Diketonat, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

40

$R^{1D} - R^{4D}$ unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^{1D} bis R^{4D} auch inerte Substituenten tragen können,

5 n^D 1 oder 2,

m^D 1, 2 oder 3 ist, wobei m^{1D} entsprechend der Wertigkeit von Cr den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (IV) ungeladen vorliegt,

10 L^D ein neutraler Donor und

y^D 0 bis 3.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind z.B. in der WO 01/09148 beschrieben.

15

Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind Übergangsmetallkomplexe mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden wie

[1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

[1,3,5-Tri(ethyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

20 [1,3,5-Tri(octyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

[1,3,5-Tri(dodecyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid und

[1,3,5-Tri(benzyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

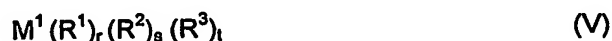
Als Komponente A) können auch Mischungen verschiedener Organoübergangsmetallverbindungen eingesetzt werden.

25

Weiterhin wird bei der Herstellung des Katalysators als Komponente B) einer Mischung aus mindestens zwei voneinander verschiedenen Organometallverbindungen eingesetzt, wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch charakterisiert ist, daß die Organoübergangsmetallverbindung A) zunächst mit der Mischung der Organometallverbindungen in Kontakt gebracht wird.

30

Geeignete Organometallverbindungen B) sind solche der allgemeinen Formel (V),



35

in der

M^1 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

40

- R¹** Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Halogen-C₁-C₁₀-Alkyl, Halogen-C₆-C₁₅-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder Halogen-C₇-C₄₀-Alkylaryl, Halogen-C₇-C₄₀-Arylalkyl oder Halogen-C₁-C₁₀-Alkoxy,
- 5 R² und R³** Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Halogen-C₁-C₁₀-Alkyl, Halogen-C₆-C₁₅-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder Halogen-C₇-C₄₀-Alkylaryl, Halogen-C₇-C₄₀-Arylalkyl oder Halogen-C₁-C₁₀-Alkoxy,
- 10 r** eine ganze Zahl von 1 bis 3
- und**
- 15 s und t** ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von M¹ entspricht.
- Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (V) sind diejenigen bevorzugt, in denen
- M¹** Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und
- 20 R¹, R² und R³** für Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl stehen.
- Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (V) sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptylmagnesium, Triphenylaluminium, Triisoprenaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Triethylaluminium oder Trimethylaluminium.
- 25**
- Weiterhin ist es auch möglich, bei der Herstellung des Katalysators die Komponente B) oder Teile der Komponenten B) in weiteren Schritten der Katalysatorherstellung zuzugeben, d.h. es kann neben der Umsetzung der Organoübergangsmetallverbindung A) mit der Mischung der Organo-
- 30** metallverbindungen B) eine zusätzliche Zugabe von einzelnen Organometallverbindungen, beispielsweise der allgemeinen Formel (V), oder von Mischungen von Organometallverbindungen erfolgen.
- Als Komponente C) wird bei der erfindungsgemäßen Herstellung des Katalysators mindestens
- 35** eine kationenbildende Verbindung verwendet. Geeignete kationenbildende Verbindungen sind z.B. starke neutrale Lewis-Säuren, ionische Verbindungen mit lewis-sauren Kationen, ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen oder Verbindungen vom Typ eines Alumoxans. Die kationenbildenden Verbindungen werden häufig auch als metalloceniumionenbildende Verbindungen bezeichnet.
- 40**

Als starke, neutrale Lewis-Säuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



5 bevorzugt, in der

M^2 ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga und vorzugsweise B, und

10 X^1, X^2 und X^3 für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryl, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

15 Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewis-Säuren sind in der WO 00/31090 genannt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VI), in der X^1, X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

20 Als ionische Verbindungen mit lewis-sauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (VII)



25 geeignet, in denen

Y ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

30 Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1 - C_{28} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 - C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1 - C_{28} -Alkoxy, C_6 - C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

35 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

d der Differenz $a - z$ entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylikation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nichtkoordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

5

Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

10

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nichtkoordinierende Gegenionen. Als Brönsted-Säure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

20

Bevorzugte ionische kationenbildende Verbindungen sind vor allem N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

25

Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Trägeroberfläche gebunden sein.

Weitere geeignete kationenbildende Verbindungen sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

30

Geeignete kationenbildende Verbindungen der vorgenannten Typen sind beispielsweise auch durch Umsetzung von Organometallverbindungen mit organischen Verbindungen, enthaltend mindestens eine aktiven Wasserstoff enthaltende funktionelle Gruppe, erhältlich. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen der organischen Verbindungen sind Hydroxylgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, Mercaptogruppen, Silanolgruppen, Carboxylgruppen, Amidogruppen oder Imidogruppen, wobei Hydroxylgruppen bevorzugt sind.

35

Bevorzugte organischen Verbindungen mit Hydroxylgruppen sind insbesondere solche der allgemeinen Formel (VIII),

40



worin

5

A

ein Atom der 13., 14. oder 15. Hauptgruppe des Periodensystems oder eine aus 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehende Gruppierung, vorzugsweise ein Atom der 13. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Bor oder Aluminium, oder ein teilweise oder vollständig halogenierte C₁-C₂₀-Alkyl- oder C₆-C₄₀-Aryl-Gruppierung ist und besonders bevorzugt für ein Atom der 13. Hauptgruppe des Periodensystems, bevorzugt Bor oder Aluminium und insbesondere Bor steht,

10

R⁴

gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl steht oder R⁴ eine OSiR₃⁵-Gruppe ist, worin

15

R⁵

gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Halogen C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl bedeutet,

20

und R⁴ bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₄-Halogenaryl, C₁-C₁₄-Alkyl, C₁-C₁₄-Halogenalkyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₇-C₃₀-Halogenalkylaryl und besonders bevorzugt für C₆-C₁₀-Aryl, C₆-C₁₀-Halogenaryl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl oder C₇-C₂₀-Halogenalkylaryl steht,

25

y

mindestens 1 ist und bevorzugt 1 bis 5, insbesondere 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt 1 bedeutet und

30

x

eine ganze Zahl von 0 bis 41 ist, wobei x besonders bevorzugt gleich 2 ist, wenn y 1 bedeutet, oder gleich 1 ist, wenn y 2 bedeutet.

35

Beispiele für bevorzugte Verbindung der Formel (VIII) sind Borinsäuren der Formel R⁴₂B(OH) oder Boronsäuren der Formel R⁴B(OH)₂.

Bevorzugte organischen Verbindungen mit Hydroxylgruppen sind auch Verbindungen mit teilweise oder vollständig fluorierten Arylgruppierungen wie Pentafluorphenol oder Nonafluordiphenyl-1-

40

- ol oder Dihydroxooctafluordiphenyl. Solche Verbindungen C) können auch in Form eines Addukt mit 1 bis 10 Teilen Wasser eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich dann um Verbindungen, die zwei OH-Gruppen enthalten, beispielsweise 4,4'-Dihydroxyoctafluorodiphenyl-(s-H₂O), 1,2-Dihydroxyoctafluorodiphenyl-(s-H₂O), 1,8-Dihydroxyhexafluoronaphtalin-(s-H₂O) oder
- 5 1,2-Dihydroxyhexafluoronaphtalin-(s-H₂O), wobei s eine Zahl von 1 bis 10 ist.

Aus den organischen Verbindungen mit aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppen sind geeignete kationenbildende Verbindungen insbesondere durch Umsetzung mit Organoaluminiumverbindungen und besonders bevorzugt mit Aluminiumtrialkylen erhältlich.

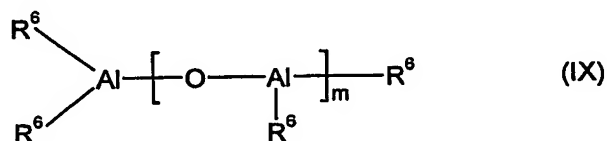
10

Die Menge an starken, neutralen Lewis-Säuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die Organoübergangsmetallverbindung.

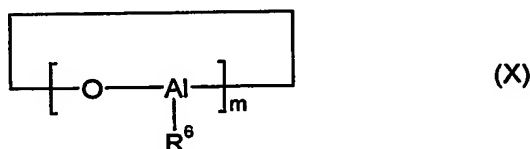
15

Als Verbindungen vom Typ der Alumoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090 beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X)

20



25



30 wobei

R^6 eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und

m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

35

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cy-

40

clischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

- 5 Weiterhin können anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X) auch modifizierte Alumoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

- 10 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Organoübergangsmetallverbindungen und die Alumoxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus der Organoübergangsmetallverbindung im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt von 20:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1 liegt.

- 15 Es können auch Gemische aller zuvor genannten kationenbildenden Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Alumoxane, insbesondere Methylalumoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewis-Säure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran.

- 20 Vorzugsweise werden sowohl die Organoübergangsmetallverbindung als auch die kationenbildende Verbindung in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, bevorzugt sind.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Herstellung des Katalysators zur Olefinpolymerisation als Komponente D) mindestens ein Träger eingesetzt. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um feinteilige Träger, die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein können. Insbesondere kann die Trägerkomponente D) ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver sein.

- 30 Als Träger geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt sind Oxide oder Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. ZrO_2 oder B_2O_3 . Bevorzugte Oxide sind Siliciumdioxid, insbesondere in Form eines Kieselgels oder einer pyrogenen Kieselsäure, oder Aluminiumoxid. Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.
- 35

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 50 bis 500 m^2/g und insbesondere von 200 bis 400 m^2/g und

ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g, bevorzugt von 0,5 und 3,5 ml/g und insbesondere von 0,8 bis 3,0 ml/g auf. Die mittlere Partikelgröße der feinteiligen Träger liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 500 µm, bevorzugt von 5 bis 350 µm und insbesondere von 10 bis 100 µm.

- 5 Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bevorzugt unter Vakuum und/oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise mit Stickstoff oder Argon, erfolgt. Der anorganische Träger kann auch calciniert werden, wobei dann
- 10 durch eine Behandlung bei Temperaturen von 200 bis 1000°C die Konzentration der OH-Gruppen auf der Oberfläche eingestellt und gegebenenfalls die Struktur des Festkörpers verändert wird. Der Träger kann weiterhin chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl₄, aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in
- 15 WO 00/31090 beschrieben.

- Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit NH₄SiF₆ zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten, ergibt entsprechend modifizierte Kieselgeloberflächen.
- 20

- Weitere mögliche Trägermaterialien sind feinteilige Polymerpulver, beispielsweise aus Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen oder aus Polystyrol. Sie sollten vorzugsweise vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch
- 25 entsprechende Reinigungs- oder Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxylgruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.

- 30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente E) mindestens eine Lewis-Base eingesetzt. Geeignete Lewis-Basen weisen in der Regel die Formel (XI) auf,



- 35 worin

R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe, bevorzugt eine stehen und zwei Reste oder alle drei

Reste R^3 , R^4 und R^5 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können,

M^3 ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist

5

Bevorzugt sind R^6 , R^7 und R^8 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{40} -Aryl oder C_7 - C_{40} -Alkylaryl. Besonders bevorzugt ist mindestens ein R^6 , R^7 oder R^8 eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe, beispielsweise Benzyl.

M^3 ist bevorzugt Stickstoff oder Phosphor und insbesondere Stickstoff.

10

Beispiele für als Komponente E) eingesetzte Lewis-Base sind Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin oder N,N-Dimethylcyclohexylamin. Besonders bevorzugte Lewis-Basen sind beispielsweise Benzylamin, N-Benzyl dimethylamin, N-Benzyl diethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl-tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin oder N-Benzylpiperazin.

15

Bevorzugt wird bei Verwendung einer Lewis-Base E) diese zunächst mit dem Träger umgesetzt und der so modifizierte Träger mit den weiteren Komponenten in Kontakt gebracht.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren erfolgt durch Kontaktieren der Komponenten A) bis C) und gegebenenfalls D) und E) in beliebiger Reihenfolge, wobei alle Komponenten einzeln nacheinander zugegeben werden können, es jedoch auch möglich ist, daß zunächst einzelne Komponenten miteinander gemischt werden und dann diese Mischungen mit anderen Mischungen und/oder Einzelkomponenten in Kontakt gebracht werden, vorgesetzt jedoch, daß die Organoübergangsmetallverbindung A) zunächst mit der Mischung der Organometallverbindungen B) zusammengegeben wird, bevor das Umsetzungsprodukt dann mit einer weiteren Komponente oder einer Mischung weiterer Komponenten des Katalysators in Kontakt gebracht wird.

25

30

Eine bevorzugte Vorgehensweise bei der Kontaktierung besteht darin, die organische Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe C) zunächst mit der Organometallverbindung B), mit einer Teilmenge der Organometallverbindung B) oder, beim Einsatz einer Mischung unterschiedlicher Organometallverbindungen, mit mindestens einem der Bestandteile der Komponente B) in Kontakt zu bringen.

35

Üblicherweise erfolgt die Zusammengabe der Komponenten in Gegenwart eines organischen Lösemittels, in dem der bevorzugt eingesetzte Träger D), die Umsetzungsprodukte des Trägers

40

bzw. der entstehende Katalysatorfeststoff suspendiert sind. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol.

5

Die Zusammengabe der Komponenten erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -20°C bis 150°C und bevorzugt im Bereich von 0°C bis 100°C. Wenn bei der Kontaktierung der Komponenten nicht alle gleichzeitig zusammengegeben werden, kann die Temperatur bei den einzelnen Schritten der Zusammengabe jeweils gleich sein. Die Temperatur der einzelnen

10 Schritte können sich jedoch auch unterscheiden.

Die Zeit, die man die in Kontakt gebrachten Komponenten miteinander reagieren lässt, beträgt in der Regel von 1 Minute bis 48 Stunden. Bevorzugt sind Reaktionszeiten von 10 Minuten bis 6 Stunden. Wenn die Kontaktierung der Komponenten schrittweise erfolgt, betragen die Reaktionszeiten für die einzelnen Schritte üblicherweise von 1 Minute bis 6 Stunden und bevorzugt von 10 Minuten bis 2 Stunden.

15

In welchen Verhältnissen werden die Komponenten bevorzugt eingesetzt?

20 Das Molverhältnis von gegebenenfalls eingesetzter Lewis-Base E) zu kationenbildender Verbindung C) beträgt bevorzugt von 0,05:1 bis 2:1, insbesondere von 0,1:1 bis 1:1.

Das Molverhältnis von Organoübergangsmetallverbindung A) zu kationenbildender Verbindung C) beträgt bevorzugt von 1:0,1 bis 1:1000 insbesondere von 1:1 bis 1:100.

25

Es ist möglich, bei Verwendung eines Trägers D) den Katalysatorfeststoff zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C₂-C₁₀-1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

30

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung eines geträgerten Katalysators eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie ein Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Organoübergangsmetallverbindung A) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

35

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

Die Polymerisationen kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 100°C, und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Es können bei der Polymerisation auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation zeichnet sich dadurch aus, daß es wenig aufwendig ist und es gelingt mit einer reduzierten Menge an teuren Einsatzstoffen wie Übergangsmetallverbindungen oder borhaltigen Verbindungen Katalysatoren mit einer guten Polymerisationsaktivität herzustellen. Insbesondere ist es zur Herstellung von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation geeignet, zu deren Herstellung Organoübergangsmetallverbindungen mit geringer Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Weiterhin ermöglicht es auch, Katalysatoren mit einer erhöhten Polymerisationsaktivität herzustellen.

Beispiele

Beispiel 1

a) Synthese des geträgerten Cokatalysators

5 ml Trimethylaluminium (2 M in Toluol, 10 mmol) wurden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C wurden zu dieser Lösung eine Lösung von 7 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten langsam zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. 7 g Kieselgel (XPO 2107, Fa. Grace) wurden in 30 ml Toluol suspendiert und hierzu wurden bei Raumtemperatur 1,4 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wurde auf 0°C gekühlt und langsam die oben hergestellte Lösung zugegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden gerührt. Die Suspension wurde dann filtriert und mit

Heptan gewaschen. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultierten 11,2 g eines weißen Trägermaterials.

b) Trägerung der Organoübergangsmetallverbindung

5

Zu einer Suspension von 37 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-dichlorid (50 µmol) in 25 ml Toluol wurden 250 µmol Trimethylaluminium (20%ig in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch) und 250 µmol Triisobutylaluminium (20 %ig in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch) gegeben und es wurde bei 50°C 1 Stunde gerührt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 2,2 g des in Beispiel 1a) hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wurde 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultierte ein orange-farbenes, freifließendes Pulver.

10

15 c) Polymerisation

20

Ein trockener 16 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 10 l flüssigem Propylen und 5 Normliter Wasserstoff gefüllt. Dazu wurden 13,3 ml Triisobutylaluminium (20%ig in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch) zugegeben und es wurde 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 0,23 g des in Beispiel 1b) hergestellten Katalysatorfeststoffs in 20 ml Heptan suspendiert und über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 15 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten 1860 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 8,1 kg PP/g Katalysatorfeststoff. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand und am Rührer.

25

Vergleichsbeispiel A

a) Synthese des geträgerten Cokatalysators

30

Es wurde der in Beispiel 1a) hergestellte geträgerte Cokatalysator verwendet.

b) Trägerung der Organoübergangsmetallverbindung

35

Es wurde wie in Beispiel 1b) vorgegangen, jedoch wurde anstelle der Mischung aus 250 µmol Trimethylaluminium und 250 µmol Triisobutylaluminium jetzt 500 µmol Trimethylaluminium eingesetzt. Es resultierte ein orangefarbenes, freifließendes Pulver.

c) Polymerisation

40

Die Polymerisation erfolgte wie in Beispiel 1c) jedoch wurden 1,15 g des in Vergleichsbeispiel Ab) hergestellten Katalysatorfeststoffs in 20 ml Heptan eingesetzt. Es resultierten 3610 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 3,1 kg PP/g Katalysatorfeststoff. Nach der Polymerisation zeigten sich Beläge an der Reaktorinnenwand und am Rührer.

5

Beispiel 2

a) Katalysatorsynthese

10 30 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid, 0,15 ml Triethylaluminium und 0,26 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch wurden in 20 ml Toluol suspendiert und bei 50°C bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Anschließend wurde die gelbe Lösung auf Raumtemperatur gebracht und mit 0,69 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Trimethylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch und 1 g
15 Bis(pentafluorphenyl)borinsäure versetzt. Nach einer Stunde Rühren erfolgte die Zugabe von 0,1 ml Dimethylbenzylamin und nach weiteren 30 min Rühren die Zugabe von 2 g Kieselgel (XPO 2107 der Fa. Grace). Nach 1 h weiteren Rührens wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 50°C abdestilliert. Es ergaben sich 3,09 g eines lachsfarbenen, fließfähigen Pulvers.

20

b) Polymerisation

Ein trockener 2 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 1,5 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu wurden 3 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von
25 Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben und es wurde 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 250 mg des im Beispiel 2a) hergestellten Katalysatorsystems in 20 ml Heptan suspendiert, und über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 15 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten
30 450 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 1,8 kg PP/g Katalysatorfeststoff bzw. einer Aktivität von 2,4 kg PP/mmol B oder 158 kg PP/mmol Zr x h. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder am Rührer.

Beispiel 3

35

a) Katalysatorsynthese

0,69 ml Trimethylaluminium wurden in 10 ml Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 1 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden

40

0,1 ml Dimethylbenzylamin zugegeben und es wurde weitere 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 30 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid, 0,15 ml Triethylaluminium und 0,26 ml Triisobutylaluminium in 20 ml Toluol zugesetzt. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurden 2,5 g Kieselgel (XPO 2107 der Fa. Grace) zugegeben und es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 50°C abdestilliert. Es ergaben sich 3,57g eines lachsroten, fließfähigen Pulvers.

b) Polymerisation

Ein trockener 16 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 10 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu wurden 6 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben und es wurde 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 5 NL Wasserstoff zudosiert und es wurde erneut 15 Minuten gerührt. 250 mg des im Beispiel 3a) hergestellten Katalysatorsystems wurden in 20 ml Heptan suspendiert, und über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 15 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten 2,1 kg pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 8,4 kg PP/g Katalysatorfeststoff bzw. einer Aktivität von 11 kg PP/mmol B oder 740 kg PP/mmol Zr x h. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder am Rührer.

Beispiel 4

a) Katalysatorsynthese

1,5 g Kieselgel (XPO 2107 der Fa. Grace) wurden in 20 ml Toluol suspendiert. Danach wurden zuerst 0,15 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triethylaluminium und 0,26 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben, dann 30 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid und 0,2 ml Dimethylbenzylamin. Danach wurde auf 50°C erwärmt und bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Bei Raumtemperatur erfolgte die Zugabe einer Mischung von 1 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure, 0,69 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Trimethylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch und 10 ml Toluol. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 50°C abdestilliert. Es ergaben sich 2,37 g eines lachsfarbenen, fließfähigen Pulvers.

b) Polymerisation

Ein trockener 2 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 1,5 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu wurden 3 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben und es wurde 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 250 mg des im Beispiel 4a) hergestellten Katalysatorsystems in 20 ml Heptan suspendiert, und über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 15 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten 169 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 0,7 kg PP/g Katalysatorfeststoff bzw. einer Aktivität von 0,6 kg PP/mmol B oder 40 kg PP/mmol Zr x h. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder am Rührer.

15

20

25

30

35

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren von
- 5
- A) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung,
- B) einer Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Organometallverbindungen und
- 10 C) mindestens einer kationenbildenden Verbindung,
- wobei man die Organoübergangsmetallverbindung A) zunächst mit der Mischung der Organometallverbindungen B) in Kontakt bringt.
- 15 2. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 1, wobei als weitere Komponente
- D) mindestens ein Träger
- 20 eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 1 oder 2, wobei als weitere Komponente
- 25 E) mindestens eine Lewis-Base
- eingesetzt wird.
4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die kationenbildende Verbindung eine starke neutrale Lewis-Säure, eine ionische Verbindung mit lewissaurem Kation, eine ionische Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation oder eine Verbindung vom Typ eines Alumoxans ist.
- 30
5. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die kationenbildende Verbindung bei der Herstellung des Katalysators durch Reaktion einer Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe mit einer Organometallverbindung erhalten wird.
- 35
- 40

6. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe eine Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung ist.
- 5 7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen an ein Element der 13., 14. oder 15. Hauptgruppe des Periodensystems gebunden sind.
- 10 8. Verwendung eines nach den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellten Katalysators zur Polymerisation von Olefinen.
9. Katalysator erhältlich durch ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7.
- 15 10. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen bei dem ein Katalysator nach Anspruch 9 eingesetzt wird.

20

25

30

35

40

Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen

Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren von

A) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung,

10 B) einer Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Organometallverbindungen und

C) mindestens einer kationenbildenden Verbindung,

wobei man die Organoübergangsmetallverbindung A) zunächst mit der Mischung der Organo-
15 metallverbindungen B) in Kontakt bringt. Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysators zur Olefinpolymerisation, Katalysatoren erhältlich nach diesen Verfahren und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei denen diese Katalysatoren eingesetzt werden.

20

25

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.